

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

B-11

⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 07 b, 29/00

C 07 c, 7/18

C 07 c, 69/00

C 07 c, 57/00

⑤2

Deutsche Kl.:

12 o, 27

12 o, 19/01

12 o, 19/03

12 o, 21

⑩

⑪

Offenlegungsschrift 1 643 205

⑫

Aktenzeichen: P 16 43 205.6 (W 43630)

⑫

Anmeldetag: 23. März 1967

⑫

Offenlegungstag: 10. Mai 1972

Ausstellungspriorität: —

⑫

Unionspriorität

⑫

Datum: —

⑫

Land: —

⑫

Aktenzeichen: —

⑫

Bezeichnung: Stabilisierung von monomeren, äthylenisch ungesättigten Verbindungen

⑫

Zusatz zu: —

⑫

Ausscheidung aus: —

⑫

Anmelder: Wacker-Chemie GmbH, 8000 München

Vertreter gem. § 16 PatG: —

⑫

Als Erfinder benannt: Balwe, Thomas, Dipl.-Chem. Dr.; Bauer, Johann, Dr.; Heckmaier, Joseph, Dr.; 8263 Burghausen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 18. 8. 1969
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 1 643 205

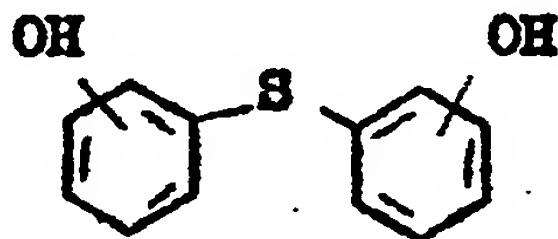
Stabilisierung von monomeren, äthylenisch
ungesättigten Verbindungen

Monomere müssen bekanntlich bei Lagerung, Beförderung, gegebenenfalls bereits bei der Herstellung gegen eine unerwünschte Polymerisation stabilisiert werden. Im allgemeinen wird die gewünschte Polymerisationshemmung durch Zusatz bestimmter Stabilisierungsmittel erreicht. Ein solches Stabilisierungsmittel soll möglichst im Monomeren löslich sein, um eine gleichmäßige Verteilung zu gewährleisten. Andererseits soll es die Polymerisation zum Beispiel bei erhöhter Temperatur, Sauerstoffgegenwart und langzeitiger Lagerung verhindern, sowie vom Monomeren wieder leicht abgetrennt werden können. Bei der üblicherweise zur Reinigung angewendeten Destillation des Monomeren muß das Stabilisierungsmittel vollständig zurückbleiben.

Bekannte Stabilisierungsmittel sind beispielsweise Aminoverbindungen (US-Patent 2 926 200, 2 609 387), Phenazinfarbstoffe (DBP 1047 773) oder Phenole (DAS 1 215 134). Die Wirksamkeit der letzteren wird jedoch durch Eisen beeinträchtigt.

Es wurde nun gefunden, daß eine gute Stabilisatorwirkung erzielt wird, wenn ein Gemisch von

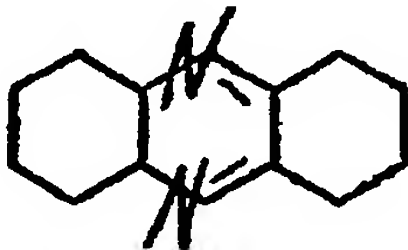
A) Thiobisphenol, das die Gruppe der allgemeinen Formel



B) und/oder Diphenylamin, das die Gruppe der allgemeinen Formel



C) und/oder eines Phenazinfarbstoffes, in Form der freien Base oder seines Salzes, der die Gruppe der allgemeinen Formel



enthält, das mit Tetralin, gegebenenfalls unter Zusatz von Chlorkohlenwasserstoffen, zum Stabilisieren von monomeren, gegebenenfalls aus Polymerisationsansätzen rückgewonnenen äthylenisch ungesättigten Verbindungen verwendet wird. Dabei hat es sich als zweckmäßig erwiesen, wenn ein Gemisch, das etwa 0,1 bis 90 %, vorzugsweise 1 bis 10 %, A und/oder B und/oder C enthält, in einer Menge von 0,001 - 0,01 %, bezogen auf das Monomere, eingesetzt wird.

Als Thiobisphenole werden bevorzugt solche verwendet, die alkylsubstituiert sind, beispielsweise Di-t-butyl-p-kresolmonosulfid, Di-thymolmonosulfid, Di-m-kresolmonosulfid, Di-(p-t-butyl-catechol)-monosulfid, Di-carvacrolmonosulfid.

Bei der Verwendung von Diphenylaminen hat es sich gleichermaßen als vorteilhaft erwiesen, wenn Alkylsubstituierte eingesetzt werden, z. B. 4,4'-Dioctyldiphenylamin, Noncoctyldiphenylamin oder Gemische verschiedener Octyldiphenylamine.

Als Phenazinfarbstoffe kommen infrage, beispielsweise Indulin (bekannt unter dem Handelsnamen Indulin N), Rosinduline, Isorosinduline, Safranine, Nigrosine und Benzolinduline.

Werden die obenerwähnten Stabilisierungsmittel im Gemisch mit Tetralin eingesetzt, so zeigen sie eine stark synergistische Wirkung bei der Stabilisierung von Monomeren. Sie finden Anwendung bei äthylenisch ungesättigten Verbindungen wie beispielsweise Styrol, Derivaten des Styrols, Divinylbenzol, bei äthylenisch ungesättigten Carbon- und Dicarbonsäuren, sowie deren Anhydride und Ester, z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, bei Vinylverbindungen wie z. B. Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Vinylester, Vinyläther, N-Vinylstickstoffverbindungen. Bevorzugt werden sie jedoch eingesetzt bei Vinylchlorid und Gemischen von Vinylchlorid mit anderen Monomeren, beispielsweise Vinylacetat.

Die Wirkungsweise des erfindungsgemäßen Stabilisierungsmittelgemisches ergibt sich aus folgenden Versuchen:

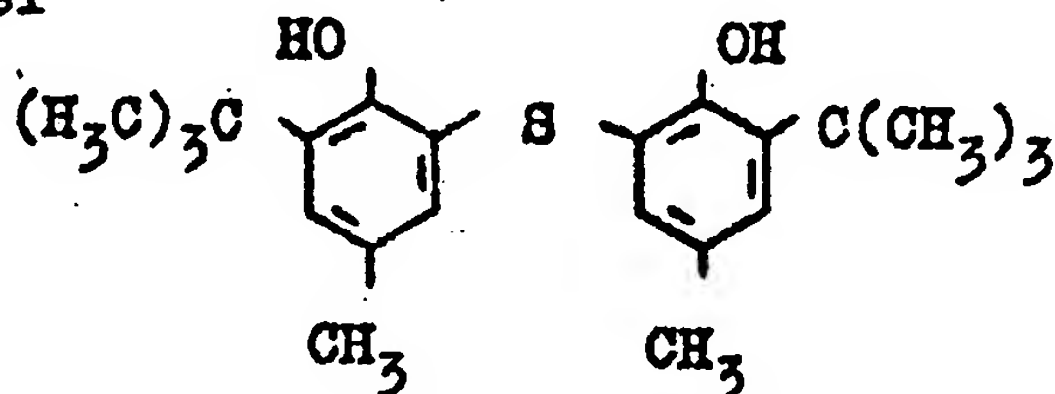
125 Teile Vinylchlorid wurden mit 0,3 Teilen Dilauroylperoxid nach dem Suspensionsverfahren über 20 Stunden bei 54° C polymerisiert. Wird die Ausbeute an Polyvinylchlorid ohne Zugabe von inhibierenden Mitteln als 100 % angenommen, so ergeben sich bei Zusatz der nachstehenden Stabilisierungsmittelgemische folgende Ausbeuten:

Versuch Nr.	enthaltene Stabilisierungsmittel (in % bezogen auf Monomeres)				% Ausbeute an Poly- vinylchlorid
	I	II	III	IV	
1)	0,01	-	-	-	84
2)	-	0,01	-	-	86
3)	-	-	0,01	-	87
4)	-	-	-	0,3	77
5)	0,01	-	-	0,3	<u>30</u>
6)	-	0,01	-	0,3	<u>38</u>
7)	-	-	0,01	0,3	<u>50</u>

Dabei bedeuten

I 2,2'-Thiobis-(4-methyl-6-tert-butyl-phenol), (2,2'-dihydroxy-3,3'-ditertiärbutyl-5,5'-dimethyl-phenyl-monosulfid) entsprechend der

Formel



209820/1168

II 4,4'-Diocetyldiphenylamin

III Indulin (bekannt unter dem Handelsnamen Indulin N)

IV Tetralin

Den Versuchen kann entnommen werden, daß beim Polymerisieren von Vinylchlorid unter Zusatz von Tetralin und jeweils geringen Mengen der Verbindungen I, II und III eine stark synergistische Wirkung der Polymerisationshemmung auftritt.

Besonders vorteilhaft wirken sich die erfindungsgemäßen Stabilisierungsmittelsysteme bei der Stabilisierung von aus Polymerisationsansätzen zurückgewonnenen Monomeren, beispielsweise Vinylchlorid oder Vinylchlorid/Vinylacetatgemischen aus. Diese Restmonomeren werden zurückdestilliert, um dann erneut eingesetzt zu werden. Im allgemeinen sind nämlich aus Polymerisationsansätzen zurückgewonnene meist mehr oder weniger feuchte Monomere besonders polymerisationsfreudig und vorlegen die Rückdestillationsanlagen, wobei Vorrichtungen aus V₂A-Stahl weniger mit Polymerisat verlegt werden, als solche aus gewöhnlichem Eisen. Die Wirkung von Stabilisierungsmitteln, die bei trockenen und frischen Monomeren ausreichend sind, genügt in diesem Falle nicht mehr.

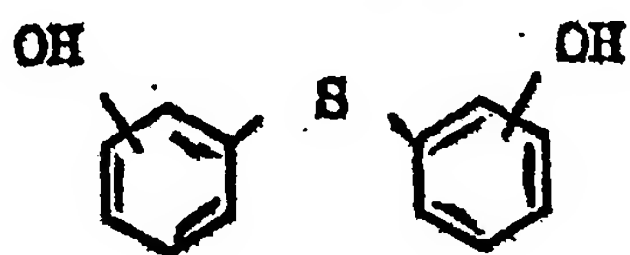
Durch die Verwendung der obengenannten Stabilisierungsmittel im Gemisch mit Tetralin wird das Zupolymerisieren von Leitungen und anderen Teilen der Destillationsanlage für feuchtes Restmonomeres, auch bei höheren Temperaturen, sowie in Gegenwart von Metallen, wie

Eisen, vermieden. Entsprechend kostspielige Destillationsanlagen, aus V₂A-Stahl hergestellt, können bei Verwendung der erfindungsgemäßen Stabilisierungsmittel ohne Reinigung von Röhren und Kolonnen praktisch unbegrenzte Zeit gefahren werden. Wesentlich billigere Anlagen aus gewöhnlichem Eisen, welche mit den bisher bekannten Stabilisierungsmitteln nach sehr kurzen Zeiträumen abgestellt und in aufwendiger Weise gereinigt werden mußten, können nunmehr bei Verwendung der erfindungsgemäßen Stabilisierungsmittel in wirtschaftlich vertretbarer Weise über längere Zeiträume hinweg ohne Reinigung betrieben werden.

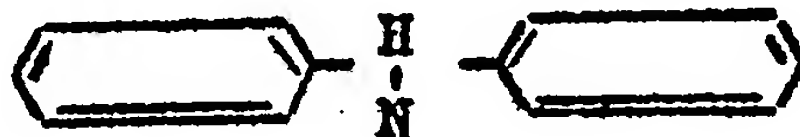
P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verwendung eines Gemisches aus

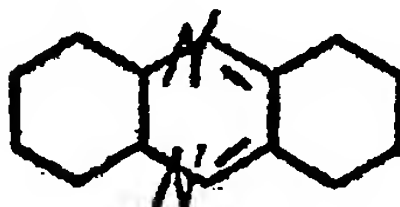
A) Thiobisphenol, das die Gruppe der allgemeinen Formel



und/oder B) Diphenylamin, das die Gruppe der allgemeinen Formel



und/oder C) eines Phenazinfarbstoffes, in Form der freien Base oder seines Salzes, der die Gruppe der allgemeinen Formel enthält



mit Tetralin, gegebenenfalls unter Zusatz von Chlorkohlenwasserstoffen, zum Stabilisieren von monomeren, gegebenenfalls aus Polymerisationsansätzen rückgewonnenen äthylenisch ungesättigten Verbindungen.

2. Verwendung eines Gemisches nach Anspruch 1, g e k e n n z e i c h -
n e t durch einen Gehalt an etwa 0,1 bis 90 %, vorzugsweise
1 bis 10 %, A und/oder B und/oder C, das in einer Menge von
0,001 - 0,01 %, bezogen auf das Monomere, eingesetzt wird.